# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316264

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl.		識別記号	庁内整理番号	FI.			技術表示箇所
C08L 2	27/12	LES	•	C08L	27/12	LES	
C08F 1	4/18	MKK		C08F	14/18	MKK	
C 0 8 K	3/08	КJG	•	C08K	3/08	КJG	
C08L 7	1/02	LQE		C 0 8 L	71/02	LQE	
8	3/05	LRQ		•	83/05	LRQ	
		·		審査請求	<b>水請求</b>	請求項の数3	FD (全 18 頁)
(21)出願番号		特願平8-162360		(71)出願ノ			
(00) (UFF F		77-0 Ar (1000) C F 0 F				学工業株式会社	
(22)出願日		平成8年(1996)6	(72)発明者		←代田区大手町コ ★ 茶	- 1日0番1号	
				(72)死明4	- ,		大字人見1番地10
							ヘテス元 1 番地10
					技術研3		/ /
				(72)発明者			
							大字人見1番地10
						·	シリコーン電子材料
					技術研究	究所内	
			•	(74)代理/	大 弁理士	小島 隆司	•
			-				Park Strander A
					•		最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 硬化性組成物

#### (57)【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、25  $^{\circ}$  でおける粘度が25~1,000,000cStである直鎖状パーフルオロ化合物、(B) 下記一般式(1) で表される25 $^{\circ}$  での粘度が10~500,000cSt\*

\*である含フッ素有機ケイ素化合物、(C) 触媒量の白金族化合物を含有し、かつ上記(B) 成分を(A) 成分中のアルケニル基1モルに対しヒドロシリル基が0.5~5モルとする量で配合してなることを特徴とする硬化性組成物。

【化1】

... (1)

[式中、Xは独立に-CH<sub>4</sub>-,-CH<sub>4</sub>O-,-CH<sub>4</sub>OCH<sub>4</sub>-,-Y-NR<sup>1</sup>-SO<sub>4</sub>-又は-Y-NR<sup>1</sup>-CO-(Yは-CH<sub>4</sub>-又は-Si(CH<sub>4</sub>)-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-であり、R<sup>1</sup>はH又は1 価炭化水素基)を示し、R f は 2 価パーフルオロアルキレン基又は 2 価パーフルオロポリエーテル基を示し、p は独立に 0 又は 1 である。 2 は下記一般式

(2) で示される基を示す。

... (2)

(R\*は1何の有機基、bは1, 2又は3である)]

【効果】 本発明の硬化性組成物は、室温にて放置あるいは加熱するだけで容易に硬化し得、特に耐溶剤性、耐

薬品性及び耐熱性に優れ、伸びの大きい硬化物を与える ことができる。 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロボリエーテル構造を有し、25\*

\*℃における粘度が25~1,000,000cStであ を直鎖状パーフルオロ化合物、(B)下記一般式(1) 「化1】

$$Z - CH_2CH_2-(X)_{\overline{b}} - Rf - (X)_{\overline{b}} - CH_2CH_2 - Z$$
 ... (1)

〔式中、Xは独立に-CH₂-,-CH₂O-,-CH₂OCH₂-,-Y-NR¹-SO₂-又は-Y-NR¹-CO-(但し、Yは-CH₂-又は

る)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

Zは下記一般式(2)

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & R_{3-b}^2 & CH_5 \\ & & | & & | \\ (H-SiO)_b-Si-O-Si- & & \cdots & (2) \\ & & & | & & | \\ CH_3 & & & CH_5 \end{array}$$

(但し、R<sup>2</sup>は1価の有機基、bは1, 2又は3である)

で示される基を示す。〕

で表される25 での粘度が $10\sim500$ , 000cSt である含フッ素有機ケイ素化合物、(C) 触媒量の白金族化合物を含有し、かつ上記(B) 成分を(A) 成分中のアルケニル基1 モルに対しヒドロシリル基が $0.5\sim5$  モルとする量で配合してなることを特徴とする硬化性 30

組成物。

【請求項2】 (A) 成分の直鎖状パーフルオロ化合物が、下記一般式(3) 【化2】

0

. . . . . . .

. \* t. ...

·ř

.

ing the second s

and the second

erreus de la Aten

三動 三動 海斯尼尼亚语的 连二分词

[式中、X、p、R f は上記と同様の意味を示す。Qは下記一般式(4)、(

### 5) 又は(6)

(式中、X、p、R<sup>1</sup>は上記と同様の意味を示し、R<sup>3</sup>は置換又は非置換の2価 炭化水素基であり、R<sup>4</sup>は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄 原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基 或いは下記一般式(7)又は(8)

[R<sup>5</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基]で示される基である。)

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

で表される化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 上記式(1)の含フッ素有機ケイ素化合物において、式(2)式のR<sup>2</sup>が、置換又は非置換の1\*

(但し、R<sup>7</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基を示す。)で示される基である請求項1又は2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は室温で放置あるいは 加熱するだけで容易に硬化し得、耐溶剤性、耐薬品性及 び耐熱性に優れ、特に伸びの大きい硬化物を与える硬化 性組成物に関する。

[0002]

\*価炭化水素基又は下記一般式(9) 【化3】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、含フッ素エラストマー組成物は、各種分野で使用されている。しかし、従来の上市されている含フッ素エラストマー組成物より得られる硬化物では、その耐溶剤性、耐薬品性が十分でない場合があり、より耐溶剤性、耐薬品性に優れた硬化物が望まれている。また、用途によっては、上記ゴム硬化物の伸びが大きいことが要望されている。

【0003】本発明は上記要望に応えるためになされた 50 もので、耐溶剤性、耐薬品性に優れると共に、伸びの大

きい硬化物を与える、直鎖状パーフルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする硬化 性組成物を提供することを目的とする。

#### [0004]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、25℃における粘度が25~1,000,000cStである直鎖状パーフ 10ルオロ化合物に下記一般式(1)で示される含フッ素オルガノハイドロジェンシロキサンを特定量配合し、更に白金族化合物を添加することにより、耐溶剤性、耐薬品性及び耐熱性に優れている上、大きな伸びを有する硬化物を与える硬化性組成物が得られることを知見し、本発\*

\*明をなすに至ったものである。

【0005】即ち、本発明は、(A)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、25℃における粘度が25~1、000、00cStである直鎖状パーフルオロ化合物、(B)下記一般式(1)で表される25℃における粘度が10~500、000cStである含フッ素有機ケイ素化合物、(C)触媒量の白金族化合物を含有し、かつ上記(B)成分を(A)成分中のアルケニル基1モルに対しヒドロシリル基が0.5~5モルとする量で配合してなることを特徴とする硬化性組成物を提供する。

[0006] 【化4】

$$Z - CH_{\bullet}CH_{\bullet}(X)_{\bullet} - Rf(X)_{\bullet} - CH_{\bullet}CH_{\bullet} - Z \qquad \cdots (1)$$

〔式中、X は独立に $-CH_2O-,-CH_2OCH_2-,-Y-NR^1-SO_2-$ 又は $-Y-NR^1-CO-(但し、<math>Y$  は $-CH_2-$ 又は

る)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロボリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

Zは下記一般式(2)

$$\begin{array}{c|cccc} CH_{s} & R^{2}_{s-b} & CH_{s} \\ & | & | & | \\ (H-SiO)_{b}-Si-O-Si- & & \cdots & (2) \\ & | & | & | \\ CH_{s} & & CH_{s} & \end{array}$$

(但し、R<sup>2</sup>は1価の有機基、bは1, 2又は3である)

# で示される基を示す。〕

【0007】この場合、上記(A)成分の直鎖状パーフ 【0008】 ルオロ化合物としては、下記一般式(3)で示される化 【化5】 合物が好適に用いられる。

[式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Qは下記一般式(4)、(

5) 又は(6)

(式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価 炭化水素基であり、R\*は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄 原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基 或いは下記一般式(7)又は(8)

[R<sup>®</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、R<sup>®</sup>は炭素原子、酸素原子、窒素原 子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基〕 で示される基である。)

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【0009】以下、本発明につき更に詳述する。本発明 の硬化性組成物の第1成分 [(A)成分]は、分子中に 少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2 価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエ ーテル構造を有し、25℃における粘度が25~1,0\*

\*00,000cStである直鎖状パーフルオロ化合物で あり、このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一 般式(3)で示されるものが挙げられる。

アルキレン又は 2 価パーフルオロポリエ 【0010】  
し、25 
$$\mathbb{C}$$
における粘度が 25  $\sim$  1, 0 \* 【化6】  
 $\mathbb{C}$ H<sub>2</sub> =  $\mathbb{C}$ H $\overline{+}$ ( $\mathbb{X}$ ) $\overline{+}$ ( $\mathbb{C}$ H $\mathbb{C}$ ) $\overline{+}$   $\mathbb{C}$ H =  $\mathbb{C}$ H<sub>2</sub> ... (3)

レン基又は2価パーフルオロボリエーテル基であり、特 に2価パーフルオロアルキレン基としては -C.F2.-

(但し、 $m=1\sim10$ 、好ましくは $2\sim6$ である。) で

【0011】ここで、Rfは、2価パーフルオロアルキ 40 示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテ ル基としては下記式で示されるものが好ましい。

[0012] 【化7】

 $(X \text{ tr} \, X \text{ tr} \, CF_3 \pi, p,q,r \text{ tr} \, tr \, tr \, p \ge 1, q \ge 1, 2 \le p + q \le 200,$ 特に2≤p+q≤110、0≤r≤6の整数)

 $-CF_2CF_2OCF_2$   $-(CFOCF_2)_{\bullet}$   $-(CF_2)_{\bullet}$   $-(CF_2OCF)_{\bullet}$   $-(CF_2OCF_2)_{\bullet}$   $-(CF_2OCF_2)_{\bullet}$ ĊFa

> (r,s,tはそれぞれ0≤r≤6、s≥0、t≥0、0≤s+t≤200、特に 2≤s+t≤110の整数)

 $(X \text{ tr} Y \text{ tr} CF_3$ 基、 $u,v \text{ tr} A \text{ tr} A \text{ tr} \leq 100$ 、 $1 \leq v \leq 50$  の整数)

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>w</sub> OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(wは1≤w≤100の整数)

Rfとして具体的には、下記のものが例示される。

$$-C_4F_8-$$
 ,  $-C_6F_{12}-$  ,

$$-(CFOCF2)n(CF2OCF)m - \overline{n+m} = 2\sim 200,$$

$$CF3 CF3$$

- $-CF_2CF_2OCF_2(CF_2)_2CF_2OCF_2CF_2-$ .
- -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFOCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, CF<sub>a</sub>

$$-CF_2(OCF_2CF_2)_n(OCF_2)_mOCF_2 - \overline{n} = 5 \sim 50, \overline{m} = 1 \sim 10$$

$$- \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} (\text{OCFCF}_2)_n (\text{OCF}_2)_m \text{OCF} - \qquad \overline{n} = 5 \sim 50, \ \overline{m} = 1 \sim 10 \ .$$

$$-CF_2CF_2(OCF_2CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2 - \overline{n} = 5 \sim 100$$

【0013】次に、Qは下記一般式(4)、(5)又は \* [0014] 【化8】

(6) で示される基である。

$$-(X)_{\overline{\rho}}-CH_{2}CH_{2}R^{4}CH_{2}-(X)_{\overline{\rho}} \qquad \cdots (5)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
O & R^4 & O \\
I & I & I \\
-C - N & N - C - & \cdots & (6)
\end{array}$$

【0015】ここで、R1は水素原子又は置換又は非置 水素基としては炭素数1~12のものが好ましく、これ 換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化 50 らの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピ

ル基、イソプロピル基、プチル基、イソブチル基、Le rtープチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシ ル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、 シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、 トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベ ンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の アラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は 全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換し 基、トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げるこ とができる。

11

【0016】R3は置換又は非置換の2価炭化水素基で あり、これは炭素数1~10、特に2~6のものが好適\*

\*である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピ レン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレ ン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロ アルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン 基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、 あるいはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換 した基等を挙げることができる。なお、式(6)におい て、2個のR3は互いに同一でも異なっていてもよい。 【0017】R<sup>4</sup>は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケ たクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロピル 10 イ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させて もよい置換又は非置換の2価炭化水素基、あるいは、下 記一般式 (7) 又は (8) で示される基である。

... (7)

... (8)

12

[0018] 【化9】

〔式中、R®は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R®は炭素原子、酸素 原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に

# 含む基である。〕

【0019】ここで、R<sup>4</sup>の式(7)、(8)で示され る基において、R5の1価炭化水素基としては、R1で説 挙げられる。また、R<sup>6</sup>の例として、置換又は非置換の 2 価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1~2 0、特に1~10の2価炭化水素基が好適であり、具体 的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチ ルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアル キレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン 基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチ レン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、これらの基 の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、ある いはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレ 40 ン基の組合せなどが例示される。

【0020】また、R<sup>6</sup>の他の例として酸素原子、窒素 明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが 30 原子、ケイ素原子、硫黄原子の一種又は2種以上を主鎖 構造中に含む2価の基が挙げられる。

> 【0021】この場合、酸素原子は-〇-、硫黄原子は -S-、窒素原子は-NR-(Rは水素原子又は炭素数 1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基であ る) などとして介在させることができ、またケイ素原子 はオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシ リレン基として介在させることもでき、具体的には下記 の基を例示することができる。

[0022]

【化10】

【0023】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の一種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0024】上記式(4)、(5)、(6)により示される式(3)中のQとしては具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

[0025] 【化11]

Me Me
$$\neg (CH_2)_2 = Si - O - Si - CH_2CH_2CH_3$$

$$O O$$

$$CH_3CH_2CH_2 - Si - O - Si - (CH_2)_2$$
Me Me

[0026]

【化12】

# (Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0027】なお、上記式 (3) において a は 0 以上の \*整数であり、従って、式 (1) の含フッ素化合物は 1分子中に 2 価パーフルオロアルキレン基又は 2 価パーフルオロポリエーテル基を 1 個以上含むものであるが、 a は \*

\*好ましくは0~10、特に0~6の整数である。 【0028】次に、Xは、下記に挙げるものである。 【0029】 【化13】

$$-CH_2-,-CH_2O-,-CH_2OCH_2-,-Y-NR^1-SO_2-Xtt-Y-NR^1-CO-$$

(但し、Yは一CH。一又は

非置換の1価炭化水素基である。なお、R<sup>1</sup>は上記した通りであるが、好ましく

### はメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

【0030】また、pは0又は1であり、式(3)のパーフルオロ化合物は両末端にピニル基、アリル基等を有るするものである。

【0031】上記(A)成分の直鎖状パーフルオロ化合物は25℃での粘度が25~1,000,000cStの範囲にあることが必要で、特に100~60,000cStであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成することが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じ

るおそれがある。

【0032】次に、本発明の(B)成分の含フッ素有機ケイ素化合物は、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有し、かつ主鎖に2価パーフルオロ構造を有する含フッ素有機ケイ素化合物である。具体的には、下記一般式(1)で示されるものを挙げることができる。

[0033] [化14]

$$Z - CH_2CH_2 - (X)_{\overline{\nu}} - Rf - (X)_{\overline{\nu}} - CH_2CH_2 - Z \qquad \cdots \qquad (1)$$

〔式中、Xは独立に-CH2-,-CH2O-,-CH2OCH2-,-Y-NR1-SO2-又は - Y - NR¹ - CO - (但し、Yは- CH₂ - 又は

る) を示し、R f は 2 価パーフルオロアルキレン基又は 2 価パーフルオロボリ エーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

乙は下記一般式(2)

$$\begin{array}{c|cccc} CH_{s} & R^{2}_{s-b} & CH_{s} \\ & & & | & & | \\ (H-SiO)_{b}-Si-O-Si- & & & \cdots & (2) \\ & & & & | & & \\ CH_{s} & & & CH_{s} \end{array}$$

(但し、R<sup>2</sup>は1価の有機基、bは1, 2又は3である)

#### を示す。〕

ここで、Rf、X及びpについては上述した通りである が、式(3) におけるRf、X及びpと式(1) におけ るRf、X及びpとは互いに同一であっても異なってい てもよい。

$$\begin{array}{c|cccc} CH_{3} & R^{z}_{3-b} & CH_{3} \\ & & & & | & & | \\ (H-SiO)_{b}-Si-O-Si- & & & | \\ & & & & | & \\ CH_{3} & & & CH_{5} \end{array}$$

\*【0034】また、2は下記一般式(2)で示される基 である。

[0035] 【化15】

... (2)

ここで、R<sup>2</sup>は1価の有機基であり、bは1, 2又は3 30%る。

である。このR<sup>2</sup>としては、特には置換又は非置換の1 価炭化水素基又は下記一般式(9)で示される基であ※ [0036]

【化16】

CH. R' - ŠiO -

... (8)

#### (式中、R'は置換又は非置換の1個炭化水素基である。)

【0037】上記R<sup>2</sup>及びR<sup>7</sup>の置換又は非置換の1価炭 化水素基としては、炭素数1~12のものが好ましく、 これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プ ロビル基、イソプロビル基、プチル基、イソプチル基、 tertープチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘ キシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル 基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル 基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル 基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール 基、ペンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル 基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一 部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で 置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロ ピル基、トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,50 金酸(米国特許第3220972号)、塩化白金酸とオ

5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げ ることができる。

【0038】なお、上記式(1)の含フッ素有機ケイ素 40 化合物は、下記式(A)のアルケニル基含有化合物と式 (B) のオルガノハイドロジェンシロキサンとを後者を 前者より過剰に、好ましくは後者を前者の2.2倍モル 以上、特に3~10倍モルの過剰量使用して、白金化合 物等の付加反応触媒の存在下に部分付加反応させること により得ることができる。

【0039】ここで付加反応触媒としては公知のものを **一用いることができる。即ち、周期律表第VIII族元素** 又はこれら元素を有する化合物を好適に使用することが でき、具体的には、塩化白金酸、アルコール変性塩化白

レフィンとのコンプレックス(米国特許第315960 1号、同第3159662号、同第3775452 号)、白金黒、パラジウム等をアルミナ、シリカ、カー ポン等の担体に担持させたもの、ロジウムーオレフィン コンプレックス、ウィルキンソン触媒と呼ばれるクロロ トリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム等を挙げ ることができる。これらの錯体は、アルコール系、ケト ン系、エーテル系等の有機溶剤に溶解して用いることが 好ましい。

はなく、触媒量でよく、通常白金族金属換算で式(B) のオルガノハイドロジェンシロキサン全量当たり1~1 000ppm、特に10~500ppmになる量を添加 することが好ましい。

【0041】なお、上記反応に際し、反応に影響を与え ない範囲内で、必要に応じて有機溶媒で希釈することも できる。この場合、有機溶媒が各成分、反応物を溶解 し、均一に分散させ得ることが可能である場合には、反\*

 $CH_2 = CH - (X)_0 - Rf - (X)_0 - CH = CH_2$ 

$$\begin{array}{c}
+\\ CH_3\\ (H - SiO)_c - Si - R^2_{4-c}\\ CH_3\\ \downarrow\\ Z - CH_2CH_2 - (X)_{\overline{p}} Rf - (X)_{\overline{p}} CH_2CH_2 - Z
\end{array}$$

\*応の進行をスムーズに行うことができるので有用であ る。このような有機溶媒としては、例えば、n-ヘキサ ン、シクロヘキサン、トルエン、石油エーテル、キシレ - ン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、n-プチル エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテ ル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジプチルケ トン、酢酸エチル等のケトン系溶媒、メチレンクロライ ド、クロルペンゼン、クロロホルム等の塩素化炭化水素 系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、トリフル 【0040】上記触媒の使用量は特に制限されるもので 10 オロペンゼン、1、3-ビストリフルオロメチルベンゼ ン等のフッ素系溶媒などを挙げることができ、これらを 必要に応じて1種単独で又は2種以上を混合して使用す

> 【0042】上記反応の反応条件は特に制限されない が、反応温度は50~150℃が好ましく、更に好まし くは60~120℃である。

[0043] 【化17】 (A)

ることができる。

(B)

.... (1)

(式中、Rf、X、p及びR<sup>2</sup>は上記と同様の意味を示し、cは2,3又は4で ある。)

なお、この部分付加反応は、公知の方法に準じて行うこ とができる。

【0044】上記(B)成分の配合量は組成物全系に含 まれるピニル基、アリル基、シクロアルケニル基等のア ルケニル基1モルに対して(B)成分中のヒドロシリル · 基、即ち、Si-H基を、好ましくは0.5~5モル、 より好ましくは1~2モル供給する量である。0.5モ ル未満では架橋度合いが不十分になり、5モル以上では り、耐熱性、圧縮永久歪特性等を悪化させる場合があ る。なお、この(B)成分の(A)成分に対する配合量 は、通常(A)成分100重量部に対して、0.1~5 0重量部の範囲とすることができる。

【0045】本発明の第3成分〔(C)成分〕にかかる 白金族化合物は、上記(A)成分と(B)成分との付加 反応(ヒドロシリル化反応)用触媒であり、硬化促進剤 として作用するものである。

【0046】ここで、白金族化合物は一般に貴金属の化 合物であり、高価格であることから、比較的入手しやす い白金化合物がよく用いられる。

【0047】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又 は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アル コールやピニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又は アルミナ又はカーボン等を例示することができるが、こ れらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金 族化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウ ム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhC 鎖長延長が優先し、硬化が不十分となったり、発泡した 40 1 (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、RhCl (CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Rh C1 (C2H4) 2, Ru2 (CO) 12, IrC1 (CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd (PPh<sub>3</sub>)₄等を例示することがで きる.

> 【0048】これらの触媒の使用量は、特に制限される ものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ること ができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るために は、硬化性組成物全量に対して0.1~1,000pp m (白金族金属換算)、より好ましくは0.1~500 。ppm (同上)程度の範囲とするのがよい。

【0049】本発明の硬化性組成物には、その実用性を

高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、硬化性組成物の硬化速度を制御する目的で加える C H₂ = C H (R) Si O単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示することができる。

【0050】本発明の硬化性組成物には、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨脹率の低下、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性あるいは機械的強度を向上させたり、ガス透過率を下げる目的で充填剤を添加してもよい。この場合、添加剤としては例えばヒュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタン及び酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩を挙げることができる。更に必要に応じて適当な顔料、染料あるいは酸化防止剤を添加することも可能である。

【0051】本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせることにより製造することができる。また、(A)成分と(B)成分及び(A)成分と(C)成分との2組成物とし、使用時に混合するようにしてもよい。

\*【0053】本発明の硬化性組成物を使用するに当たり、その用途、目的に応じて該組成物を適当なフッ素系溶剤、例えば、1、3-ピストリフルオロメチルベンゼン、パーフルオロオクタン等を加えて所望の濃度に溶解してから使用することもできる。

24

[0054]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、室温にて放置 あるいは加熱するだけで容易に硬化し得、特に耐溶剤 性、耐薬品性及び耐熱性に優れ、伸びの大きい硬化物を 10 与えることができる。

[0055]

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限される ものではない。

【0056】 〔比較例1〕下記式(i)で示されるポリマー(粘度4400cSt、平均分子量16500、ピニル基量0.03モル/100g)100部に{Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>NHで処理された比表面積300m<sup>2</sup>/gの煙霧質シリカ20部を加え混合熱処理した後、3本ロールミル上にて混合し、更に、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.3部、塩化白金酸を下記式(ii)で示される化合物で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度0.5重量%)0.2部、下記式(ii)で示される多官能の含フッ素水素シロキサン2.4部を加え、混合した。

【0057】次いで、得られた混合物を150℃、1時間で硬化させ、その物理的性質を調べた。結果を表1に示す。

【0058】 *30* 【化18】

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ CH_2 = CH - Si & CH_3 O & CH_3 & Si - CH = CH_2 \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & \cdots & (i) \end{array}$$

$$\left(\begin{array}{ccc}
Rf^1: & (CFOCF_{\frac{1}{2}})_{\frac{1}{x}} & (CF_{\frac{1}{2}}OCF_{\frac{1}{2}})_{\frac{1}{y}} \\
CF_{\frac{1}{3}} & CF_{\frac{1}{3}} & CF_{\frac{3}{3}}
\end{array}\right)$$

··· (ii)

CH<sub>s</sub> H CH<sub>s</sub>

C<sub>s</sub>F<sub>7</sub>OCFOCF<sub>2</sub>CF-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> SiO-(SiO)<sub>2</sub> Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CFCF<sub>2</sub>OCFOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ··· (iii)

CF<sub>3</sub> CF<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>5</sub> CF<sub>5</sub> CF<sub>5</sub>

(
$$\overline{z} = 12$$
)

【0059】 (比較例2) 上記式 (i) で示されるポリ ニル基量0.013モル/100g) 100部を用い、マーの代わりに下記式 (iv) で示されるポリマー (ビ 50 上記と同様の表面処理煙霧質シリカ10部を用い、上記

式(iii)で示される多官能の含フッ素水素シロキサ ンの代わりに下記式(v)で示される多官能の含フッ素 水素シロキサン2. 5部を用いた以外は比較例1と同様 の操作を行い、硬化物を得た。その物理的性質を調べた\* \*結果を表1に示す。

[0060] 【化19】

(Rf'は上記と同様)

··· (v)

 $(\bar{r} = 10)$ 

【0061】 (比較例3) 上記式 (iv) で示されるポ リマーの代わりに下記式(vi)で示されるポリマー (ビニル基量0.013モル/100g) 100部を用 い、上記式(v)で示される多官能の含フッ素水素シロ キサン量を2. 7部にした以外は比較例2と同様の操作※ ※を行い、硬化物を得た。その物理的性質を調べた結果を 表1に示す。

[0062]

化201

$$\begin{array}{ccc} & H & O & O & H \\ CH_2 = CHCH_2 - \dot{N} - \dot{C} - Rf^2 - \dot{C} - \dot{N} - CH_2CH = CH_2 \end{array}$$

$$\begin{pmatrix}
Rf^2: -(CFOCF_2)_{\overline{x}} - (CF_2OCF)_{\overline{y}} \\
CF_3 & CF_3
\end{pmatrix} = 90$$

【0063】 (実施例1) 比較例1の式 (i i i) の含 フッ素水素シロキサンの代わりに下記式(vii)の含 フッ素有機ケイ素化合物8.9部を添加した以外は比較 例1と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物に★ ★ついて物理的性質を調べた。結果を表1に示す。 [0064]

【化21】

 $CH_3$ CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> (HSiO) SiOSiCH CH Si CH<sub>3</sub> \$iCH\_CH\_\$iOSi-{O\$iH)a

$$\left(Rf^{a}: -(CFOCF_{z})_{\overline{m}} - (CF_{z}OCF)_{\overline{n}} - \frac{10}{\overline{m+n}} = 10\right) \qquad \cdots \quad (vii)$$

【0065】 (実施例2) 比較例2の式 (v) の含フッ ☆いて物理的性質を調べた。結果を表1に示す。 秦水素シロキサンの代わりに下記式(v i i i)の含フ 40 【0066】 ッ素有機ケイ素化合物 5. 4部を添加した以外は比較例 【化22】

2と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物につ☆

··· (viii)

【0067】 (実施例3) 比較例3の式 (v) の含フッ 素水素シロキサンの代わりに下記式(ix)の含フッ素 有機ケイ素化合物18.7部を添加した以外は比較例3 50 【0068】

と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物につい て物理特性を調べた。結果を表1に示す。

【化23】

'Rf4:-(CFOCF<sub>2</sub>)<sub>m</sub> (CF<sub>2</sub>OCF)<sub>n</sub>

\ CF。 CF。 CF。 (0069) [実施例4] 下記式 (x) で示されるポリ \*例1と同 マー100部(ビニル基量0.008モル/100g) / gの煙霧質シリカ12部を加え、混合、熱処理した 後、3本ロールミル上にて混合し、更に、エチニルシク ロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.3部、比較\*

\*例1と同様の白金触媒を0.2部、下記式(xi)で示 される含フッ素有機ケイ素化合物16.3部を加え混合 に下記式(a)の物質で処理された比表面積 $300m^2$  10 した。更に150  $\mathbb{C}$ 、1 時間で硬化させた硬化物につい て、物理的性質を調べた。結果を表1に示す。

28

[0070] 【化24】

$$\begin{pmatrix} Rf^{a}: -(CFOCF_{2})_{m} - (CF_{2}OCF)_{n} \\ CF_{3} & CF_{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{m+n} = 35$$

[0071]

※ ※【表1】

		比較例		実施例				
	1	2	3	1	2	3	4	
硬度(JIS-A)	55	29	45	48	24	37	28	
伸び率(%)	250	230	180	380	420	320	770	
引張強度(kgf/cm²)	42	30	22	45	35	40	35	
引裂強度(kgf/cm)	7	7	5	8	9	8	7	

【0072】表1において、比較例はヒドロシリル基が 素化合物(架橋剤)を使用している。一方、実施例は本 シロキサン結合を介して鎖状に連結された含フッ素ケイ 50 発明の(B)成分にかかる含フッ素有機ケイ素化合物

(架橋剤)を使用した。また、比較例1と実施例1、比較例2と実施例2、比較例3と実施例3はそれぞれ架橋剤のみが異なる組成である。従って、表1の結果から、本発明の組成物は、従来の組成物に比べ、伸びの大きい硬化物を与えることがわかる。

【0073】 〔参考例〕 撹拌機、温度計、ジムロート、 滴下ロートを付した300mlの4つロフラスコに下記 式(A)で示される化合物32.8g、塩化白金酸と 1,3-ジピニル-1,1,3,3-テトラメチルジシ ロキサンとの錯体トルエン溶液(白金換算で0.5重量 10 %)0.05g及び1,3-ピストリフルオロメチルペ\*

\*ンゼン16.0gを仕込み、80でで加熱した。次いで、このフラスコ内に下記式(B)で示される含フッ素化合物52.4gを1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン25.0gに溶解した溶液を10分かけて滴下した後、80で1時間撹拌した。その後、溶媒及び過剰の未反応物を150で/5mmHgの条件にてストリップ留去したところ、屈折率1.378(25)の液体が66.0g(収率96%)得られた。

30

[0074] [化25]

$$CH_{2}=CH_{Si} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} \xrightarrow{C} CF_{3} CF_{3} C$$

(m、nは2~8の整数でm+nの平均は10である)

【0075】この液体について、1H-NMR、及びI R分析を行い、下記の測定値を得た。その結果、反応生 成物は下記式(C)の化合物(即ち、上記式(vii) の化合物)であることが確認された。 【0076】 【化26】

(m、nは前記と同様)

(HSiO) SiOSi-ĊН

### 'H-NMR (TMS標準)

 $\delta = 0.03$ ppm

(s,  $CH_2 - SiO - CH_3$ , 12H)

 $\delta = 0.10$ ppm

 $(d, H - Si - CH_3, 36H)$ 

 $\delta = 0.28 \mathrm{ppm}$ 

(s,  $\langle \bigcirc \rangle$  Si – CH<sub>3</sub>, 12H)

 $\delta = 0.4 \sim 0.8 \text{ppm}$ 

 $(m, Si - CH_2 - CH_2 - Si, 8H)$ 

 $\delta = 3.30$ ppm

(s,  $N-CH_{a}$ , 6H)

 $\delta = 4.71$ ppm

(m, SiH, 6H)

 $\delta = 7.0 \sim 7.5 \text{ppm}$  (n, arom., 8H)

## IR

 $\nu \text{ Si} - \text{H} : 2130 \text{cm}^{-1}$ 

 $\nu C = O : 1700 \text{cm}^{-1}$ 

 $\nu$  arom : 1480,1580cm<sup>-1</sup>

i i) の化合物は式 (v i i i-1) の化合物と式 (v i i i-2) の化合物とを白金化合物触媒の存在下で部 分付加反応させることにより得ることができ、式(i x) の化合物は式 (i x-1) の化合物と式 (i x-2) の化合物とを白金化合物触媒の存在下で部分付加反

応させることにより得ることができ、式(xi)の化合 物は式 (x i - 1) の化合物と式 (x i - 2) の化合物 とを白金化合物触媒の存在下で部分付加反応させること により得ることができる。

[0078]

【化27】

CH<sub>3</sub>
(HSiO)<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>

 $\underline{\text{viii}} - 2$ 

 $CH_2 = CH - CH_2 - (CF_2)_6 - CH_2 - CH = CH_2$ 

$$\begin{array}{c} \underline{ix-1} \\ CH_s \\ (HSiO)_{\overline{4}} Si \\ CH_s \end{array}$$

 $\frac{ix-2}{H O O H}$   $CH_2=CH-CH_2-N-C-Rf^4-C-N-CH_2-CH=CH_2$ 

$$\begin{array}{c} xi-1 \\ CH_s \\ (HSiO)_{\overline{s}} Si \\ CH_s \end{array}$$

 $\begin{array}{c} \underline{xi-2} \\ \text{ Ph O } \quad \text{O Ph} \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{\circ}{N} - \overset{\circ}{C} - \overset{\circ}{N} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ 

フロントページの続き

(72)発明者 山本 靖

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内 (72)発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内